

复合增塑剂聚乙二醇 200 与甘油对淀粉/PHA 复合膜性能的影响

孙圣麟, 刘鹏飞, 王文涛, 侯汉学, 董海洲

(山东农业大学食品科学与工程学院, 山东泰安 271018)

摘要: 本文以羟丙基交联木薯淀粉、聚羟基脂肪酸酯(PHA)为成膜基材, 甘油(GLY)为主增塑剂, 聚乙二醇 200(PEG200)为辅增塑剂, 有机改性蒙脱土(OMMT)为增强剂, 采用挤压吹塑法制备淀粉/PHA 复合膜。研究了 PEG200 与 GLY 质量比对淀粉/PHA 复合膜性能的影响。采用 X-射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和红外光谱(FT-IR)分别对膜的结构、微观形貌和分子间相互作用进行了表征, 并测试了膜的水蒸气阻隔性、机械性能、透光率和色度。结果表明, 主增塑剂甘油对淀粉/PHA 共混体系具有较好的增塑效果, 且随着辅增塑剂 PEG200 的加入, 促进了淀粉、PHA 分子与 OMMT 间纳米插层结构的形成, 所成复合膜表面较为平整光滑, 且透光率、白度值增加; 当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 时, 所成复合膜阻水性较好, 具有较高的断裂伸长率; 当 PEG200 与 GLY 质量比为 12/88 时, 所成复合膜具有较高的抗拉强度和透光率; 辅增塑剂 PEG200 的添加能够增强各分子间的相互作用。在制备淀粉/PHA 复合膜中, PEG200 是一种较好的增塑剂和增容剂, PEG200 与 GLY 的质量比不宜超过 12/88。

关键词: 复合增塑剂; 甘油; 聚乙二醇 200; 淀粉/PHA 复合膜; 挤出吹膜

文章编号: 1673-9078(2017)3-171-178

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2017.3.026

Effects of Composite Plasticizer Polyethylene Glycol 200 and Glycerol on the Properties of Starch/PHA Composite Films

SUN Sheng-lin, LIU Peng-fei, WANG Wen-tao, HOU Han-xue, DONG Hai-zhou

(College of Food Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Tai'an 271018, China)

Abstract: Starch/polyhydroxyalkanoate (PHA) composite films were prepared using the blown film extrusion method with hydroxypropylated crosslinked tapioca starch and PHA as the film-forming substrate, glycerol (GLY) as the primary plasticizer, polyethylene glycol 200 (PEG200) as the secondary plasticizer, and organically modified montmorillonite (OMMT) as the enhancer. The effect of weight ratios of PEG200/GLY on the properties of the composite films was evaluated. The structure, microstructure, and molecular interactions of the films were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscope, and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The water vapor barrier properties, mechanical properties, light transmittance, and color of the films were also measured. The results showed that the primary plasticizer GLY had a good plasticizing effect on the starch/PHA blend systems. Moreover, the addition of PEG200 facilitated the formation of intercalated nanostructures between starch, PHA, and OMMT, and increased the light transmittance and whiteness values of the composite films. Additionally, the surface of the composite films became flat and smooth. When the weight ratio of PEG200/GLY was 8/92, the composite films showed good moisture barrier properties and high elongation at break. When the weight ratio of PEG200/GLY was 12/88, the composite films showed a high tensile strength and good light transmittance. The addition of the secondary plasticizer PEG200 enhanced intermolecular interactions. During the preparation of starch/PHA composite films, PEG200 was a preferable compatibilizer and plasticizer, and the weight ratio of PEG200/GLY should be less than 12/88.

Key words: composite plasticizer; glycerol; polyethylene glycol 200; starch/poly (β -hydroxyalkanoates) (PHA) composite films; blown film extrusion

收稿日期: 2016-03-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31371747); 国家科技支撑计划项目 (2013BAD18B10-3); 山东省自然科学基金项目 (ZR2012CM016)

作者简介: 孙圣麟 (1990-), 男, 硕士, 研究方向: 粮油加工原理与技术

通讯作者: 董海洲 (1957-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向: 粮油食品加工

随着经济和技术的不断发展,塑料制品得到了广泛的应用。但其不可生物降解的特点给人类的生存环境造成了不可忽视的负面影响。同时,用于合成塑料制品的石油资源正日益枯竭。因此,开发可再生的环境友好型材料已成为高分子材料研究热点之一。淀粉具有来源广、价格低、再生周期短且可生物降解等优点,是最具发展潜力的天然生物降解材料之一^[1]。用其生产生物降解包装材料,将成为食品包装的发展方向。但淀粉基包装膜存在阻水性能较差,长时间放置后易出现机械性能下降等问题,这在一定程度上限制了其进一步发展与应用。聚羟基脂肪酸酯(PHA)是一种疏水性共聚物,具有优良的生物降解性能,其基本性能与聚丙烯类似,可替代大部分石油基塑料,但其生产成本较高。将淀粉、PHA及其他助剂进行共混制膜,期望提高淀粉基复合膜的综合性能,实现淀粉基包装材料的大规模生产。

然而淀粉和PHA分子中存在较强的氢键作用,两者共混时,玻璃化转变温度较高,熔融加工温度高于淀粉、PHA的分解温度,无法热塑加工。为了实现淀粉和PHA的热塑加工,则需要在淀粉和PHA共混过程中添加增塑剂来破坏淀粉和PHA分子内和分子间的氢键作用,降低其玻璃化转变温度,从而在低于分解温度时就破坏淀粉、PHA内部的结晶和有序结构,使其具有热塑加工性^[2]。同时,增塑剂也能在一定程度上对淀粉/PHA共混体系起到增容的作用,降低淀粉与PHA分子之间的界面张力,提高两相的分散性和相容性^[3,4]。由于淀粉和PHA存在结构差异,前期研究发现在制备淀粉/PHA复合膜过程中,当单独使用甘油(GLY)作为增塑剂时,对淀粉、PHA分子具有较好的增塑作用,且当采用辅增塑剂聚乙二醇200(PEG200)与主增塑剂GLY复合增塑时,能够进一步改善对淀粉/PHA共混体系的增塑效果^[5]。目前国内外主要使用单一增塑剂,采用注塑、溶液流延法和挤压流延法制备淀粉/PHA降解材料^[6,7],但生产效率较低,且增塑效果不理想。对于在挤压吹塑法制备淀粉/PHA复合膜过程中添加复合增塑剂,国内外鲜有报道。因此,本文以羟丙基交联木薯淀粉和PHA为成膜基材,GLY与PEG200组成复合增塑剂,采用双螺杆挤压造粒,单螺杆挤出吹膜的方法制备淀粉/PHA复合膜,研究PEG200与GLY质量比对淀粉/PHA复合膜性能的影响,旨在提高淀粉/PHA复合膜的理化性能,拓宽淀粉基降解包装材料的应用范围。

1 材料与方法

1.1 试验材料

羟丙基交联木薯淀粉:食品级,杭州普罗星淀粉有限公司;PHA:工业级,深圳市意可曼科技有限公司,型号为EM5400F;有机改性蒙脱土DK4:工业级,浙江丰虹有限公司;GLY、硬脂酸和单硬脂酸甘油酯:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;PEG200:分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司,平均分子量为190~210;过氧化苯甲酰:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;顺丁烯二酸酐:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要试验仪器与设备

SHR-50型高速搅拌机:张家港市宏基机械有限公司;SLZL型双螺杆造粒机和CM500型单螺杆挤压吹塑机:莱阳市精瑞塑料机械有限公司;211-101F型数显外径千分尺0~25螺旋测微器:上海量具刀具厂;D8 ADVANCE X-射线衍射仪:德国BRUKER-AXS有限公司;SUPRATM55扫描电镜:德国ZEISS公司;PERMETMW3/030水蒸气透过率测试仪:济南兰光机电技术有限公司;XLW(PC)智能电子拉力试验机:济南兰光机电技术有限公司;T6新世纪紫外分光光度计:北京普析通用仪器有限责任公司;CHROMA METER CR-400色差计:日本柯尼卡美能达电子股份有限公司;NICOLET iS5红外光谱分析仪:赛默飞世尔科技有限公司;HWS型恒温恒湿箱:上海精宏实验设备有限公司。

1.3 热塑性淀粉和复合膜的制备

1.3.1 热塑性淀粉的制备

将淀粉(1760 g)、PHA(240 g)及粉末物料加入到高速搅拌机中,密封顶盖,低速搅拌5 min;打开助剂阀门,将GLY和PEG200按一定质量比缓慢加入到高速搅拌机中,中速搅拌10 min;最后高速搅拌15 min。将所得混合物料密封放置24 h。然后将混合物料通过双螺杆造粒机挤压造粒,造粒机I区和II区温度设置为90℃和130℃,螺杆转速为30 r/min。制得的物料在53%湿度、室温条件下均衡3 d,然后粉碎。

1.3.2 复合膜的制备

利用单螺杆挤压吹塑系统将均衡后的淀粉粒料挤出制膜,此系统包括单螺杆挤压吹塑机、温控吹膜机头以及吹膜塔(包括牵引装置和卷曲装置)。螺杆直径为25 mm,长径比为25,压缩比为3。机头直径为60

mm。机筒 I 区、机筒 II 区、机筒 III 区、连接体和机头 I 区的温度分别设置为 80 °C、120 °C、130 °C、125 °C 和 105 °C，螺杆转速为 30 r/min。

1.4 复合膜性能测试

1.4.1 X-射线衍射(XRD)分析

使用X-射线衍射仪，样品测试衍射角 2θ 范围为 $1^\circ\sim 40^\circ$ ，测试速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ 。测试前将复合膜样品在 23°C 和RH为53%的恒温恒湿箱中平衡7 d。样品层间距 $d\text{-space}$ 由方程 $\lambda=2d\sin\theta$ 算得（ λ 为衍射波长， $\lambda=0.15406\text{ nm}$ ， θ 为衍射曲线对应的衍射角）。

1.4.2 扫描电镜(SEM)分析

采用电子显微镜进行扫描，选取表面平整光滑并无破损的膜样品，将其放置于样品台上观察。在扫描前需对膜样品表面进行喷金处理。测试前将复合膜样品在 23°C 和RH为53%的恒温恒湿箱中平衡7 d。加速电压为 3.0 kV 。

1.4.3 水蒸气透过率(WVP)的测定

参照 GB 1037-88 的方法，采用水蒸气透过率测试仪进行复合膜的阻水性能测试。测试膜样品切成 3 个直径为 80 mm 的圆，表面需要均匀光滑并无破损，放置在 23°C 和RH为53%的恒温恒湿箱中平衡7 d。将膜样品固定在量湿杯中，预热时间为4 h，测试温度为 38°C ，测试面积为 33.00 cm^2 ，测试相对湿度为90%，称重间隔为120 min。最终数据由三个独立的测试结果得出。

水蒸气渗透系数计算公式如下：

$$\text{WVP}=\Delta m \times d / (A \times t \times \Delta p)$$

式中： Δm 为测量时间内透湿杯的质量增加量(g)； d 为复合膜厚度(m)； A 为复合膜测试面积(m^2)； t 为测量时间(s)； Δp 为复合膜两侧的水蒸气压力差(Pa)。

1.4.4 机械性能测试

抗拉强度 TS (MPa)和断裂伸长率 E (%)是判断复合膜力学性能重要指标。复合膜力学性能测定由两部分构成，包括纵向机械性能与横向机械性能，根据其牵拉方向（吹塑升膜方向）是否一致进行划分。与牵拉方向一致的方向为纵向，与牵拉方向呈 90° 的方向为横向。

参照 GB/T 1040-2006 的方法，采用智能电子拉力试验机进行淀粉膜的机械性能测试。膜样品的测试规格为 $1.5\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ ，测试前将样品放置在 23°C 和RH为53%的恒温恒湿箱中平衡7 d。探头初始夹距为100 mm，探头移动速度为 $100\text{ mm}/\text{min}$ 。每组样品重复测试六次。

抗拉强度和断裂伸长率的计算公式如下：

$$TS=L_p/A \times 10^{-6}\text{ MPa}$$

$$E=\Delta L/L \times 100\%$$

式中， L_p 为膜断裂时承受的最大张力(N)； A 为膜拉伸前截面积(m^2)； ΔL 为膜断裂时长度的增加值(mm)； L 为膜的原有有效长度(mm)。

1.4.5 透光率的测定

使用新世纪紫外分光光度计，将复合膜裁成 $4\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的长条，贴于比色皿表面，以空白比色皿作为对照。测试波长在 $400\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 之间，每组样品重复测试三次。

透光率的计算公式如下：

$$T=10^{-A_{400-800}}$$

式中： T 为膜的透光率(%)； A 为膜在 $400\text{ nm}\sim 800\text{ nm}$ 处的吸光度。

1.4.6 色差值的测定

利用色差计测定膜色差值的变化。将膜样品放在白色标准板上，随机取五处测试。膜颜色运用 $L^*a^*b^*$ 系统，其中 $L^*=0$ 表示黑色， $L^*=100$ 表示白色； a^* 值表示从红色(+)变化到绿色(-)； b^* 值表示从黄色(+)变化到蓝色(-)。色差计用白色标准板进行校正。

1.4.7 红外光谱(FT-IR)分析

由红外光谱分析仪测得，测试前将膜样品放置在 23°C 和RH为53%的恒温恒湿箱中平衡7 d。扫描波长范围为 $500\text{ cm}^{-1}\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ ，分辨率为 4 cm^{-1} ，累计扫描数为16。待测膜样品直接放在样品固定器上。

1.4.8 厚度的测定

用螺旋测微器随机测量复合膜的五个点，然后计算其平均值用于复合膜水蒸气渗透系数和机械性能的计算。

1.5 数据处理分析

使用Excel和Origin 8.0对实验数据进行处理，采用SPSS 18.0对实验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 淀粉/PHA 复合膜的 XRD 分析

X-射线衍射分析能够反映纳米材料在聚合物中的插层情况。在插层过程中，聚合物分子会进入到纳米材料的层状结构中，使纳米材料的层间距($d\text{-space}$)增大，从而使衍射峰向低角度方向移动^[8]。由图1可以看出，在 $2\theta=4.774^\circ$ 为OMMT的特征峰($d\text{-space}$ ， 1.85 nm)，由纯GLY (PEG200/GLY=0/100)增塑的淀粉/PHA复合膜特征峰角度在 $2\theta=4.438^\circ$ ($d\text{-space}$ ， 1.99 nm)，而由复合增塑剂PEG200/GLY (8/92、12/88、

16/84、20/80和24/76) 制备的复合膜的特征峰角度分别出现在 $2\theta=4.319^\circ$ 、 4.359° 、 4.379° 、 4.438° 和 4.379° ，层间距分别为2.04 nm、2.03 nm、2.02 nm、1.99 nm和2.02 nm。与OMMT的特征峰相比，由复合增塑剂所成纳米复合膜的特征峰均向低角度方向移动，且层间距增大。这表明淀粉和PHA分子已经进入到OMMT的层状结构中，形成了有序的纳米插层结构。由复合增塑剂所成膜的层间距较由纯GLY所成膜大，这表明随着辅增塑剂PEG200的加入，插层分子进入到OMMT片层的数量增多，插层程度增大，淀粉、PHA分子与OMMT分子之间相互作用增强。

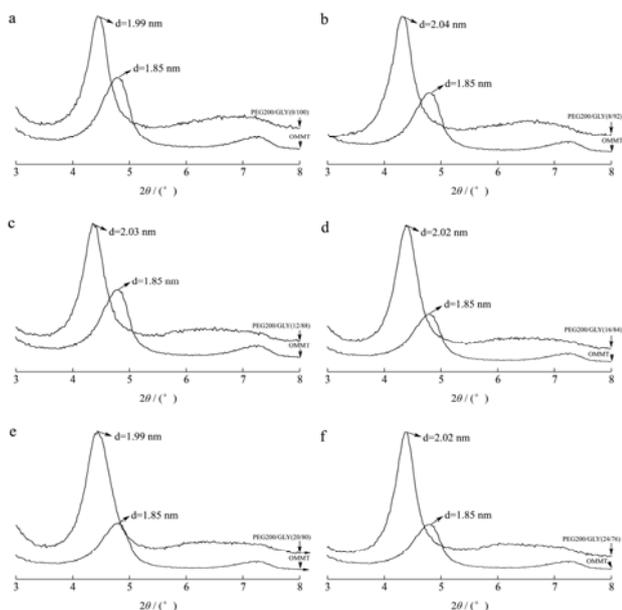


图1 OMMT 和不同 PEG200 与 GLY 质量比所成复合膜的 XRD 曲线

Fig.1 XRD patterns of OMMT and composite films with different weight ratios of PEG200 and GLY

由图 1 还可以看出，由 PEG200/GLY (8/92) 和 PEG200/GLY (12/88) 所成复合膜的层间距较大，特征峰角度从 $2\theta=4.774^\circ$ (d-space, 1.85 nm) 分别移动到 $2\theta=4.319^\circ$ (d-space, 2.04 nm) 和 $2\theta=4.359^\circ$ (d-space, 2.03 nm)。这表明当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 和 12/88 时，更有利于淀粉、PHA 分子与 OMMT 间纳米插层结构的形成。

2.2 淀粉/PHA 复合膜的 SEM 分析

将淀粉膜样品表面进行喷金处理，对其进行扫描电镜分析，如图 2 所示。由图 2 可以看出，纯 GLY 增塑的淀粉/PHA 复合膜表面比较粗糙，且不平整，呈现出不规则的脊状结构和不连续状态 (图 2a)。这主要是因为单一增塑剂 GLY 对淀粉/PHA 成膜体系的增塑效果较差，导致淀粉、PHA 及其他成膜组分分散不均匀，从而出现部分团聚的现象。随着辅增塑剂

PEG200 的加入，复合膜表面变得较为平整，成膜基质的分布和分散有一定程度的改善，膜表面呈现较为连续均一的结构。这主要是由于在熔融共混挤出过程中，物料在料筒内受到高温、高压和高剪切力的作用，加入 PEG200 后，与 GLY 组成复合增塑剂，其能够渗透到淀粉和 PHA 分子颗粒内部，增塑剂分子羟基与淀粉、PHA 分子羟基之间形成新的氢键，从而削弱了淀粉、PHA 分子链间的作用力，进而提高了淀粉和 PHA 分子链的移动性，对淀粉和 PHA 的塑化效果较好，使得各成膜组分能够均匀分散，提高了各组间的相容性^[9]。

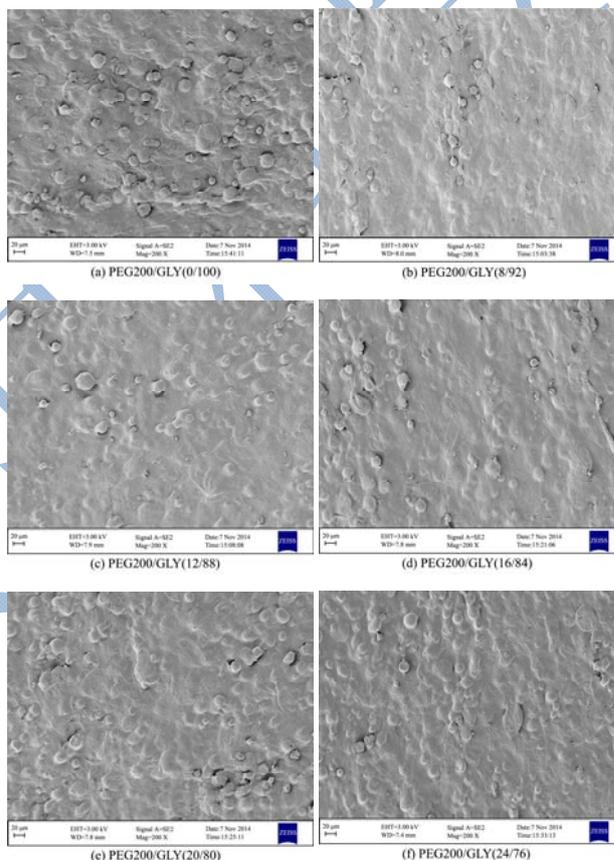


图2 不同 PEG200 与 GLY 质量比所成复合膜的扫描电镜图片

Fig.2 Scanning electron microscopy images of composite films with different weight ratios of PEG200 and GLY

通过图 2b 和 2c 可知，当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 和 12/88 时，较大的淀粉和 PHA 颗粒的数量减少，团聚现象有所改善，复合膜呈现均匀连续状态。与图 2d、2e 和 2f 相比，表面比较均匀平滑。这表明当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 和 12/88 时，淀粉、PHA 及其他成膜组分能够均匀分散，复合增塑剂对膜具有较好的塑化效果，淀粉和 PHA 的相容性增加。而 PEG200 与 GLY 质量比为 16/84、20/80 和 24/76 时，对复合膜微观形貌的均匀化作用则不是很明显 (图 2d、2e 和 2f)。SEM 图说明 GLY 与适宜添加量的

PEG200 组成复合增塑剂对淀粉/PHA 复合膜具有较好的塑化效果。

2.3 淀粉/PHA 复合膜的水蒸气阻隔性能分析

淀粉/PHA复合膜的水蒸气透过率(WVP)如图3所示。由图3可以看出,由纯GLY(PEG200/GLY=0/100)所成复合膜的水蒸气透过率最大(WVP, 4.57×10^{-10} g/(m·s·Pa)),当PEG200与GLY质量比为8/92时,所成复合膜的水蒸气透过率最小

(WVP, 3.72×10^{-10} g/(m·s·Pa))。与纯GLY所成复合膜相比,加入辅增塑剂PEG200后,复合膜的水蒸气透过率均降低。这说明PEG200的加入能在一定程度上改善复合膜的阻水性能。这主要是由于加入PEG200后,形成了较好的纳米插层结构,能够阻碍水分子的透过,有效延长其透过复合膜的路径,从而提高了复合膜的阻水性。而纯GLY制备的复合膜不能形成较好的插层结构,所成复合膜的阻水性较差^[10]。另一方面,与GLY相比,PEG200的亲水性要弱,因此PEG200的添加在一定程度上能降低复合膜的水蒸气透过率。

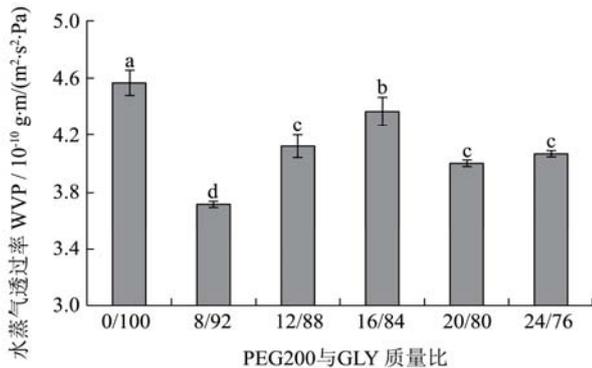


图3 PEG200 与 GLY 质量比对复合膜水蒸气透过率的影响

Fig.3 Effects of weight ratios of PEG200 and GLY on water vapor permeability of composite films

注: 同一个柱状图中具有不同字母上标的数据具有显著性差异 ($p < 0.05$)。下同。

由图3还可以看出,随着PEG200与GLY质量比的增加,复合膜的水蒸气透过率呈先增大后减小的趋势。成膜基质能否均匀地分散也会影响复合膜的水蒸气透过率^[11]。从复合膜SEM观察的结果已知,当PEG200与GLY质量比为8/92时,各成膜组分能够均匀分散,因此,所形成的复合膜水蒸气透过率较低;当PEG200与GLY质量比增加到16/84时,各成膜组分分散不均匀,导致复合膜的水蒸气透过率增大。当PEG200与GLY质量比为20/80和24/76时,由于PEG200的亲水性比GLY弱,较多的PEG200能在一定程度上改善复合膜的阻水性能,从而降低了复合膜的水蒸气透过率。

2.4 淀粉/PHA 复合膜的机械性能分析

抗拉强度(TS)和断裂伸长率(E)分别能够反映出复合膜的强度和延展性。不同PEG200与GLY质量比所成复合膜的TS和E如图4和图5所示。

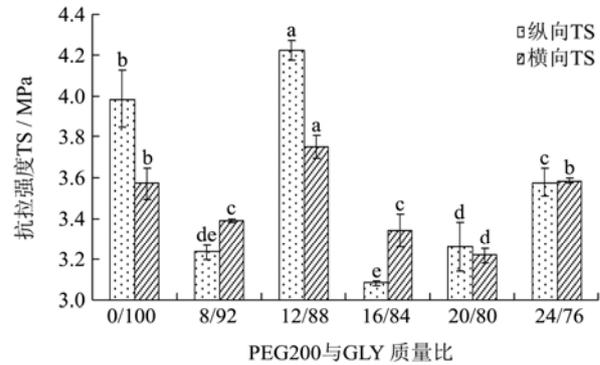


图4 PEG200 与 GLY 质量比对复合膜抗拉强度的影响

Fig.4 Effects of weight ratios of PEG200 and GLY on tensile strength of composite films

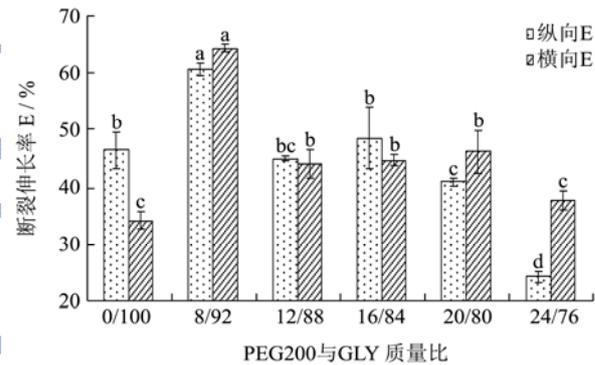


图5 PEG200 与 GLY 质量比对复合膜断裂伸长率的影响

Fig.5 Effects of weight ratios of PEG200 and GLY on elongation at break of composite films

由图4可以看出,当PEG200与GLY质量比为12/88时,所成复合膜的抗拉强度最大,纵向和横向抗拉强度分别为4.22 MPa和3.75 MPa。这主要是因为当PEG200与GLY质量比为12/88时,所成复合膜形成了良好的插层型纳米结构,分子间的相互作用较强,而且复合增塑剂使OMMT与淀粉及PHA分子之间产生较好的界面结合,因此复合膜的抗拉强度增大^[12]。由纯GLY(PEG200/GLY=0/100)所成复合膜的纵向、横向抗拉强度分别为3.99 MPa和3.57 MPa,抗拉强度较PEG200与GLY质量比为12/88时所成复合膜低,但高于其他组。这是因为与纯GLY增塑相比,复合增塑剂更有利于与淀粉和PHA形成新的氢键,从而降低了淀粉和PHA分子间强的氢键相互作用力,这在一定程度上使复合膜的抗拉强度降低^[13]。当PEG200添加量过多时(PEG200/GLY=16/84, 20/80和24/76),复合膜的

抗拉强度会有所减小。这是由于在此条件下过多的 PEG200 会抑制聚合物链间的相互作用,使高分子链间的作用力减弱,导致抗拉强度下降。

由图5可以看出,当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 时所成复合膜的断裂伸长率最高,纵向和横向断裂伸长率分别为 60.53% 和 64.33%。随着 PEG200 与 GLY 质量比的增大(12/88、16/84、20/80 和 24/76),会降低复合膜的断裂伸长率。从复合膜 XRD 分析已知,辅增塑剂 PEG200 的添加会增强淀粉、PHA 分子与 OMMT

分子之间的相互作用,使所成复合膜的结晶度较大,这在一定程度上增大复合膜的韧性,从而降低了复合膜的断裂伸长率^[9]。同时,当 PEG200 添加量增加时,由于 PEG200 的相对分子质量较 GLY 大,会产生一定的空间阻碍作用,抑制了大分子链的移动,导致复合膜的断裂伸长率下降。

2.5 淀粉/PHA 复合膜的透光率分析

表1 PEG200与GLY质量比对复合膜透光率的影响

Table 1 Effects of weight ratios of PEG200 and GLY on light transmission of composite films

| PEG200/GLY | 波长/nm | | | | |
|------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 |
| 透光率/% | | | | | |
| 0/100 | 8.31±0.10 ^c | 8.86±0.16 ^c | 9.13±0.28 ^c | 9.42±0.31 ^c | 9.60±0.37 ^c |
| 8/92 | 11.79±0.14 ^c | 12.48±0.08 ^c | 12.85±0.13 ^c | 13.21±0.13 ^c | 13.57±0.16 ^c |
| 12/88 | 13.36±0.02 ^a | 14.20±0.09 ^a | 14.73±0.15 ^a | 15.21±0.25 ^a | 15.67±0.31 ^a |
| 16/84 | 12.24±0.18 ^b | 13.00±0.17 ^b | 13.48±0.15 ^b | 13.92±0.11 ^b | 14.32±0.14 ^b |
| 20/80 | 12.11±0.31 ^{bc} | 12.64±0.11 ^c | 12.97±0.08 ^c | 13.32±0.07 ^c | 13.46±0.17 ^c |
| 24/76 | 11.30±0.03 ^d | 11.71±0.10 ^d | 12.04±0.06 ^d | 12.42±0.08 ^d | 12.75±0.10 ^d |

注:同一列不同字母表示差异显著($p < 0.05$)。下同。

复合膜的透光率通常可以间接反映出不同成膜组分之间相容性的好坏,若几种成膜组分的相容性较差,则在两相界面由于光的散射会使膜的透光率较低。表1为复合膜在波长 400 nm~800 nm 范围内的透光率。由表1可以看出,随着波长的增加,复合膜的透光率呈逐渐增大的趋势。随着 PEG200 的加入,复合膜的透光率增加。这是因为与 GLY 单一增塑相比,复合增塑剂能够使淀粉、PHA 及其他组分分散更加均匀,提高了各成膜组分间的相容性,有利于光线透过;同时复合增塑剂更有利于淀粉、PHA 与 OMMT 插层的进行,使其相容性提高,进而增大了复合膜的透光率。当 PEG200 与 GLY 质量比为 12/88 时,所成复合膜的透光率最大。这主要是由于复合膜的透光率大小与各成膜组分在聚合物基质中的分散性和相容性有关。而由纯 GLY 增塑时,各成膜组分不能均匀分散,成膜组分间会出现团聚现象,相容性较差,不利于光线透过,导致复合膜的透光率较低。

2.6 淀粉/PHA 复合膜的色度分析

研究 PEG200 与 GLY 质量比对复合膜色度的影响,结果如表2所示。由表2可以看出,与纯 GLY 所成复合膜相比,由复合增塑剂所成复合膜的白度值和红色值较大,黄色值较小,且当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 时,所成复合膜的白度值最大。这说明由复

合增塑剂所成复合膜表面较亮且向浅黄绿色转变。这是因为 PEG200 与 GLY 复合增塑后能够提高各成膜组分的分散性和相容性,使膜的结构比较均匀,所以白度值增大,黄色值减小。而在 GLY 单一增塑的条件下,各成膜组分分散不均匀,相容性较差,所以白度值减小,黄色值增大。因此,与单一增塑剂 GLY 所成复合膜相比,由 PEG200 与 GLY 复合增塑所成膜的表面比较光亮。复合膜色度和透光率的分析结果与上述 XRD 和 SEM 的结果分析一致。

表2 PEG200与GLY质量比对复合膜色度的影响

Table 2 Effects of weight ratios of PEG200 and GLY on color of composite films

| PEG200/GLY | L* | a* | b* |
|------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| 0/100 | 89.73±0.38 ^c | -0.72±0.02 ^d | 7.83±0.17 ^a |
| 8/92 | 92.07±0.44 ^a | -0.64±0.01 ^{ab} | 6.14±0.12 ^{cd} |
| 12/88 | 91.47±0.18 ^b | -0.67±0.03 ^c | 6.48±0.08 ^b |
| 16/84 | 92.06±0.38 ^a | -0.63±0.02 ^a | 6.01±0.19 ^d |
| 20/80 | 91.53±0.34 ^b | -0.65±0.01 ^{abc} | 6.30±0.14 ^{bc} |
| 24/76 | 92.03±0.17 ^a | -0.66±0.03 ^{bc} | 6.26±0.21 ^c |

2.7 淀粉/PHA 纳米复合膜的红外光谱分析

红外光谱通常可以作为分析淀粉分子、纳米材料和增塑剂之间相互作用的一种有效手段。随着分子间作用的增强,特征峰的波数会随之降低^[14]。由图6可

以看出,位于 3340 cm^{-1} 附近的特征峰对应的是淀粉分子内和分子间羟基基团的伸缩振动峰,波数变化表示与塑化作用无关的分子内和分子间的相互作用^[15];位于 2929 cm^{-1} 附近的特征峰对应的是亚甲基 C-H 键的伸缩振动峰^[15];位于 $920\text{ cm}^{-1}\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ 之间特征峰对应的是与塑化作用相关的 C-O 键的伸缩振动峰^[15]。

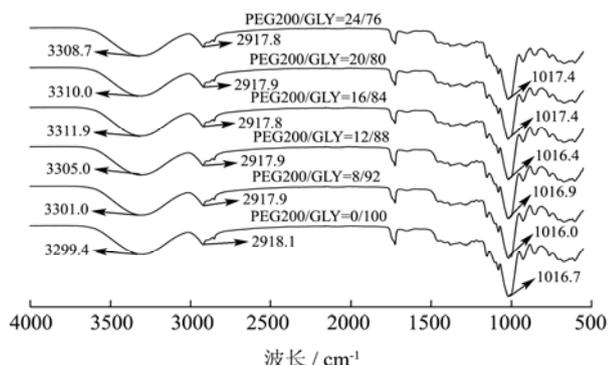


图6 不同 PEG200 与 GLY 质量比所成复合膜的红外光谱图
Fig.6 FT-IR spectra of composite films with different weight ratios of PEG200 and GLY

随着 PEG200 与 GLY 质量比的增加,复合膜羟基基团的伸缩振动峰从 3299.4 cm^{-1} (PEG200/GLY=0/100) 分别迁移到 3301.0 cm^{-1} 、 3305.0 cm^{-1} 、 3311.9 cm^{-1} 、 3310.0 cm^{-1} 和 3308.7 cm^{-1} , 特征峰有向高波数移动的趋势。这说明淀粉分子内和分子间羟基基团的相互作用减弱,PEG200 的添加能够增强体系中各分子间的相互作用,此研究结果进一步证明了复合膜 XRD 得到的结果。而 GLY 由于含有三个羟基,较 PEG200 多,因此,由纯 GLY 所成复合膜羟基基团的相互作用较强。与纯 GLY 所成复合膜相比,随着 PEG200 与 GLY 质量比的增加,复合膜 C-H 基团的伸缩振动峰有向低波数移动的趋势,这说明其分子相互作用增强。这是由于在 PEG200 存在的条件下,C-H 键 (-CH₂-) 参与了氢键的形成,这与复合膜抗拉强度的分析结果一致。随着 PEG200 与 GLY 质量比的增加,与塑化作用相关的特征峰从 1016.7 cm^{-1} 分别迁移到 1016.0 cm^{-1} 、 1016.9 cm^{-1} 、 1016.4 cm^{-1} 、 1017.4 cm^{-1} 和 1017.4 cm^{-1} ,与增塑作用相关的特征峰的波长变化不明显。这是因为纳米材料 OMMT 在一定程度上抑制了复合增塑剂 PEG200/GLY 与淀粉和 PHA 之间的塑化作用。

3 结论

复合增塑剂 PEG200 与 GLY 能够促进淀粉、PHA 分子与 OMMT 间形成纳米插层结构,增强分子间的相互作用,所成复合膜表面较为平整光滑,透光率和白度值增加,且当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 和

12/88 时,更有利于淀粉、PHA 分子与 OMMT 间纳米插层结构的形成,特征峰角度从 $2\theta=4.774^\circ$ (d-space, 1.85 nm) 分别移动到 $2\theta=4.319^\circ$ (d-space, 2.04 nm) 和 $2\theta=4.359^\circ$ (d-space, 2.03 nm),对复合膜微观形貌的均匀化作用较好。当 PEG200 与 GLY 质量比为 8/92 时,所成复合膜水蒸气阻隔性较好(WVP, $3.72\times 10^{-10}\text{ g}(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$),具有较高的断裂伸长率,纵向和横向断裂伸长率分别为 60.53%和 64.33%;当 PEG200 与 GLY 质量比为 12/88 时,所成复合膜具有较高的抗拉强度,纵向和横向抗拉强度分别为 4.22 MPa 和 3.75 MPa,同时具有较高的透光率 (T_{600} , 14.73%);当 PEG200 与 GLY 质量比为 16/84 时,所成复合膜水蒸气透过率较高(WVP, $4.37\times 10^{-10}\text{ g}(\text{m}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$),纵向抗拉强度较低(纵向 TS, 3.09 MPa);当 PEG200 与 GLY 质量比为 20/80 时,所成复合膜抗拉强度较低,纵向和横向抗拉强度分别为 3.27 MPa 和 3.22 MPa;当 PEG200 与 GLY 质量比为 24/76 时,所成复合膜的断裂伸长率较低,纵向和横向断裂伸长率分别为 24.37%和 37.73%,同时透光率较低(T_{600} , 12.04%)。在淀粉/PHA 复合膜的制备过程中,PEG200 与 GLY 质量比不宜超过 12/88。

参考文献

- [1] Gutiérrez T J, Tapia M S, Pérez E, et al. Structural and mechanical properties of edible films made from native and modified cush-cush yam and cassava starch [J]. Food Hydrocolloids, 2015, 45: 211-217
- [2] Jost V, Langowski H C. Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films [J]. European Polymer Journal, 2015, 68: 302-312
- [3] Janjarasskul T, Krochta J M. Edible packaging materials [J]. The Annual Review of Food Science and Technology, 2010, 1(1): 415-448
- [4] Zhang N Z, Liu H S, Long Y, et al. Developing gelatin-starch blends for use as capsule materials [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 455-461
- [5] 彭跃.淀粉/PHA 纳米复合膜的制备及性能研究[D].泰安:山东农业大学,2014
PENG Yue. Study on preparation and properties of starch/PHA composite films [D]. Tai'an: Shandong Agricultural University, 2014
- [6] Parulekar Y, Mohanty A K. Extruded biodegradable cast films from polyhydroxyalkanoate and thermoplastic starch blends: fabrication and characterization [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(12): 1218-1228

- [7] Reis K C, Pereira J, Smith A C, et al. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/maize starch blend films [J]. *Journal of Food Engineering*, 2008, 89(4): 361-369
- [8] Mcglashan S A, Halley P J. Preparation and characterisation of biodegradable starch-based nanocomposite materials [J]. *Polymer International*, 2003, 52(11): 1767-1773
- [9] 左迎峰,顾继友,张彦华,等.增塑剂种类对淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J].*功能材料*,2015,46(6):6044-6048
ZUO Ying-feng, GU Ji-you, ZHANG Yan-hua, et al. Effect of plasticizer types on the properties of starch/polylactic acid composites [J]. *Journal of Functional Materials*, 2015, 46(6): 6044-6048
- [10] Gao Y L, Dai Y Y, Zhang H, et al. Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 99(9): 201-206
- [11] Park H M, Li X, Jin C Z, et al. Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2002, 287(8): 553-558
- [12] Chang P R, Wu D L, Anderson D P, et al. Nanocomposites based on plasticized starch and rectorite clay: structure and properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(2): 687-693
- [13] 刘鹏飞,孙圣麟,王文涛,等.增塑剂甘油对甘薯淀粉膜性能的影响研究[J].*中国粮油学报*,2015,30(10):15-20
LIU Peng-fei, SUN Sheng-lin, WANG Wen-tao, et al. Effect of glycerol plasticizer on the properties of sweet potato Starch-based films [J]. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 2015, 30(10): 15-20
- [14] Iman M, Maji T K. Effect of crosslinker and nanoclay on starch and jute fabric based green nanocomposites [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(1): 290-297
- [15] Zullo R, Iannace S. The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: correlation among process, elongational properties and macromolecular structure [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2009, 77(2): 376-383